

Über die Ursachen der Farbenänderungen von Nickelsalzen in Neutralsalzlösungen.

von Á. v. Kiss

Nach Untersuchungen von P. BOÉR und M. GERENDÁS.

Einleitung.

In einem früheren Artikel¹ wurden bei Kobaltsalzen die in Salzlösungen beobachteten Farbenänderungen besprochen. Zur systematischen Untersuchung der Neutralsalzwirkung wurden auch die einfachen Nickelsalze herangezogen.² Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den folgenden berichten. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir an die erwähnte frühere Arbeit.

Die Salze NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und NiSO_4 reinst Kobaltfrei von Kahlbaum-Schering konnten ohne vorherige Reinigung benutzt werden. Wegen der schwachen Absorption der Nickelsalze, in dem sichtbaren Gebiete, wurden sie womöglichst in 0,2 mol. Konzentrationen benutzt. Die Konzentrationen der Lösungen wurden analytisch kontrolliert.

Die verwendeten Neutralsalze und Säuren waren p. a. Präparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Lösungen wurde

¹ Á. v. Kiss und M. Geszner, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Segediensis. 4 (1934) 124.

² Die Messungen hat P. Boér (Dissertation, Szeged 1935.) während seiner Doktorarbeit ausgeführt. Diese Untersuchungen wurden von M. Gerendás ergänzt. Gerendás hat die Versuche auch auf das infrarote und ultraviolette Gebiet ausgedehnt. Über die Resultate dieser, bei konstanter Temperatur ausgeführten Messungen wird später berichtet.

aus Jenaer Galsgefäß nochmals überdestilliertes Wasser benutzt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sorgfältig filtriert.

Tabelle 1.

- 1) 0,2 mol NiSO_4 . 2) 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. 3) 0,2 mol. NiCl_2 .
 4) 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 10$ mol. HNO_3 . 5) 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3,25$ mol. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. 6) 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6$ mol. NaNO_3 .
 7) 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3,0$ mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

λ m μ	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
720	2,09	2,09	2,10	2,18	2,16	2,16	2,20
710	2,08	2,08	2,09	2,14	2,15	2,15	2,19
700	2,01	2,00	2,00	2,06	2,08	2,10	2,14
690	1,91	1,91	1,91	1,98	1,99	2,01	2,06
680	1,87	1,86	1,85	1,93	1,94	1,97	2,00
670	1,84	1,86	1,84	1,94	1,93	1,95	2,00
660	1,87	1,88	1,86	1,96	1,97	1,99	2,02
650	1,83	1,84	1,81	1,91	1,93	1,97	2,00
640	1,64	1,67	1,64	1,74	1,78	1,80	1,82
630	1,41	1,40	1,39	1,51	1,53	1,53	1,58
620	1,15	1,14	1,14	1,33	1,26	1,27	1,29
610	0,889	0,882	0,879	1,03	0,979	0,987	0,993
600	0,690	0,675	0,667	0,800	0,756	0,756	0,757
590	0,500	0,500	0,496	0,584	0,551	0,560	0,564
580	0,367	0,368	0,360	0,419	0,396	0,400	0,406
570	0,255	0,262	0,260	0,283	0,281	0,286	0,286
560	0,188	0,190	0,184	0,205	0,202	0,209	0,208
550	0,149	0,150	0,143	0,155	0,156	0,163	0,162
540	0,124	0,130	0,120	0,128	0,131	0,132	0,135
530	0,0980	0,100	0,0950	0,104	0,106	0,111	0,110
520	0,0710	0,075	0,0690	0,0780	0,0810	0,0810	0,0810
510	0,0480	0,050	0,0460	0,0580	0,0580	0,0610	0,0600
500	0,0390	0,041	0,00390	0,0490	0,0460	0,0510	0,0520
490	0,0580	0,060	0,00590	0,0700	0,0610	0,0650	0,0680
480	0,119	0,119	0,117	0,136	0,119	0,128	0,132
470	0,219	0,221	0,219	0,249	0,225	0,235	0,242
460	0,342	0,352	0,339	0,380	0,346	0,369	0,361
450	0,442	0,440	0,450	0,517	0,468	0,467	0,481
440	0,653	0,660	0,660	0,790	0,677	0,689	0,708

Die Besprechung der Versuchsdaten.

Um von der Wirkung der Neutralsalze ein Bild zu haben wurden die mol. Extinktionskoeffizienten von NiCl_2 in Wasser

Tabelle 2.

- 1) 0,2 mol. NiCl_2 + 5,0 mol. LiCl . 2) 0,2 mol. NiCl_2 + 2,5 mol. LiCl .
 3) 0,2 mol. NiCl_2 + 10,0 mol. LiCl . 4) 0,2 mol. NiCl_2 + 12,5 mol. LiCl .
 5) 0,2 mol. NiCl_2 + 2,5 mol. CaCl_2 . 6) 0,2 mol. NiCl_2 + 3,75 mol. CaCl_2 .
 7) 0,2 mol. NiCl_2 + 5,0 mol. CaCl_2 .

λ m μ	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
720	2,22	2,38	2,53	2,71	2,18	2,37	2,59
710	2,16	2,28	2,51	2,57	2,22	2,30	2,57
700	2,09	2,20	2,36	2,35	2,06	2,22	2,43
690	1,98	2,12	2,18	2,08	2,00	2,14	2,29
680	1,94	2,05	2,01	1,78	2,00	2,05	2,19
670	1,92	1,93	1,78	1,48	1,88	1,96	1,94
660	1,84	1,80	1,51	1,21	1,88	1,86	1,72
650	1,78	1,63	1,27	0,972	1,83	1,72	1,46
640	1,56	1,44	0,981	0,755	1,59	1,46	1,20
630	1,32	1,16	0,763	0,560	1,34	1,19	0,946
620	1,08	0,912	0,591	0,430	1,10	0,936	0,732
610	0,827	0,682	0,448	0,314	0,827	0,696	0,560
600	0,626	0,514	0,324	0,228	0,635	0,543	0,423
590	0,478	0,378	0,252	0,171	0,489	0,394	0,292
580	0,339	0,279	0,200	0,137	0,355	0,272	0,210
570	0,266	0,204	0,151	0,124	0,248	0,193	0,158
560	0,182	0,156	0,127	0,124	0,185	0,142	0,124
550	0,148	0,127	0,115	0,141	0,147	0,111	0,107
540	0,122	0,111	0,108	0,193	0,124	0,0832	0,0950
530	0,0980	0,0870	0,116	0,293	0,0980	0,0700	0,101
520	0,0760	0,0870	0,162	0,467	0,0740	0,0640	0,132
510	0,0620	0,107	0,235	0,725	0,0580	0,0660	0,204
500	0,0730	0,166	0,387	1,07	0,0660	0,108	0,336
490	0,127	0,265	0,574	1,52	0,0960	0,186	0,531
480	0,205	0,405	0,839	2,32	0,192	0,323	0,790
470	0,337	0,616	1,30	3,30	0,323	0,497	1,15
460	0,469	0,904	1,96	4,93	0,466	0,729	1,76
450	0,780	1,38	3,14	—	0,655	1,14	2,81
440	1,20	2,40	5,03	—	1,06	1,96	4,49

und in verschiedenen konzentrierten Lösung von HCl, LiCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂ und Na₂S₂O₃-in dem sichtbaren Gebiete des Spektrums bestimmt. Aus später ersichlichen Gründen wur-

Tabelle 3.

- 1) 0,2 mol. NiCl₂ + 2,5 mol. MgCl₂. 2) 0,2 mol. NiCl₂ + 3,25 mol. MgCl₂.
 3) 0,2 mol. NiCl₂ + 4,0 mol. MgCl₂. 4) 0,2 mol. NiCl₂ + 10,0 mol. HCl.
 5) 0,2 mol. NiCl₂ + 5,0 mol. NaCl. 6) 0,2 mol. NiSO₄ + 5,0 mol. H₂SO₄.
 7) 0,2 mol. NiSO₄ + 7,5 mol. H₂SO₄.

λ m μ	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
720	2,21	2,31	2,51	2,73	2,24	2,07	2,16
710	2,17	2,25	2,41	2,71	2,19	2,02	2,10
700	2,10	2,21	2,33	2,61	2,12	1,97	2,02
690	2,00	2,12	2,25	2,42	2,04	1,90	1,90
680	1,97	2,06	2,17	2,20	2,00	1,86	1,85
670	1,91	1,98	2,02	1,95	1,95	1,83	1,83
660	1,90	1,93	1,88	1,66	1,94	1,81	1,83
650	1,83	1,80	1,71	1,41	1,85	1,77	1,76
640	1,64	1,56	1,48	1,12	1,67	1,62	1,55
630	1,39	1,31	1,17	0,876	1,34	1,38	1,31
620	1,14	1,04	0,913	0,691	1,09	1,14	1,08
610	0,868	0,801	0,693	0,516	0,843	0,884	0,824
600	0,664	0,622	0,529	0,372	0,649	0,676	0,627
590	0,496	0,457	0,393	0,262	0,481	0,494	0,457
580	0,356	0,319	0,270	0,193	0,356	0,358	0,329
570	0,234	0,226	0,195	0,151	0,251	0,258	0,235
560	0,175	0,160	0,151	0,126	0,188	0,189	0,169
550	0,137	0,117	0,124	0,116	0,145	0,145	0,130
540	0,120	0,0920	0,104	0,117	0,122	0,125	0,108
530	0,0890	0,0780	0,0850	0,143	0,0960	0,101	0,0855
520	0,0750	0,0710	0,0870	0,202	0,0720	0,0730	0,0640
510	0,0590	0,0670	0,108	0,318	0,0590	0,0530	0,0445
500	0,0620	0,0880	0,169	0,471	0,0660	0,0450	0,0440
490	0,0970	0,150	0,274	0,748	0,106	0,0600	0,0685
480	0,177	0,255	0,445	1,10	0,195	0,121	0,143
470	0,295	0,419	0,645	1,60	0,341	0,233	0,253
460	0,437	0,591	0,956	2,53	0,489	0,337	0,370
450	0,613	0,873	1,51	4,11	0,670	0,441	0,503
440	1,00	1,48	2,66	—	1,13	0,686	0,798

den die gleichen Messungen bei NiSO_4 in Wasser in H_2SO_4 , weiterhin bei $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser in HNO_3 - NaNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen ausgeführt. Die vorliegenden Versuchsdaten von früheren Forschern wurden zur Kontrolle unserer Daten herangezogen. Die mol. Extinktionskoeffizienten sind in den Tabellen 1—4 und die gemessenen, bzw. durch graphische Extrapolation erhaltenen Minima sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die log E-Werte der wichtigsten Versuchsreihen sind in den Figuren 1—3 wiedergegeben.

In der Tabelle 1 unter 1,2 und 3 findet man die E-Werte

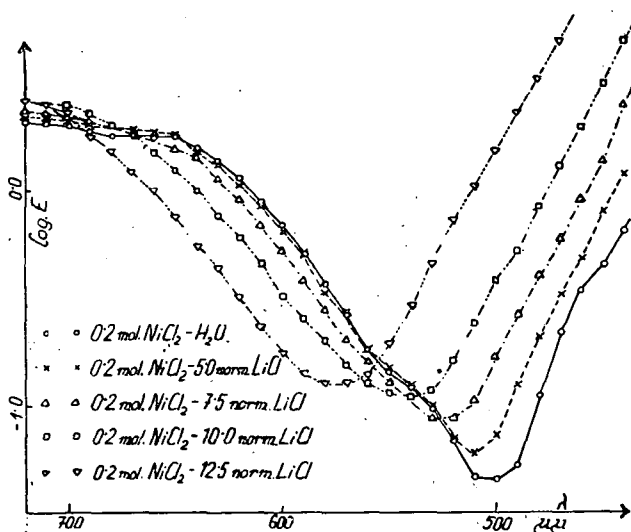


Fig. 1.

von 0,2 mol. NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und NiCl_2 gelöst im Wasser. Wie ersichtlich, erhält man innerhalb der Versuchsfehler, bei allen drei Salzen die gleichen E-Werte. Unsere Versuchsdaten stimmen mit den Daten von Hauston³ von Poma⁴ gut überein und besonders gut mit den Daten von Ley⁵. Das Minimum liegt nach unseren Messungen bei 499 m μ . Nach Ley und nach Hauston bei 502 m μ . Die Übereinstimmung ist gut zu nennen.

³ R. A. Hauston, Phys. Z. 14 (1927) 424. R. A. Hauston und A. B. Brown, Proc. Roy. Soc. Edinburg, 31, 521. 32, 41.

⁴ G. Poma, Gaz. Chim. Ital. 40, 176.

⁵ H. Ley, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927) 377.

Die früheren Forscher erwähnen nur ein flaches Maximum. Dies liegt nach Huston bei 690, nach Driesch bei 720 und nach Ley bei 671 m μ . Wir haben zwei Maxima bei 652 und 715 m μ beobachtet.

In der Tabelle 1 findet man unter 4—7 die E-Werte von 0,2 mol. Ni(NO₃)₂ gelöst in 10 mol. HNO₃, 3,25 mol. Ca(NO₃)₂, 6 mol. NaNO₃ und in 3 mol. Mg(NO₃)₂. Wie ersichtlich haben die genannten Medien eine sehr schwache Wirkung. Das ganze Spektrum wird etwas in vertikaler Richtung verschoben. D. h. die Extinktion nimmt überall etwas zu.

Wenn die in verschiedenen konzentrierten LiCl-Lösungen erhaltenen log E-Werte aufgezeichnet werden (Siehe Fig. 1.), so sieht man eine mit der LiCl-Konzentration zunehmende Verschiebung des ganzen Spektrums nach Rot und in vertikaler Richtung. Dabei wird auch das Aussehen des Spektrums etwas geändert. Die Lage des in verschiedenen konzentrierten LiCl-Lösungen beobachteten Minima findet man in der Tabelle 5.

Tabelle 4.

- 1) 0,2 mol. NiSO₄ + 8,5 mol. H₂SO₄. 2) 0,012 mol. NiSO₄ + 18,0 mol. H₂SO₄. 3) 0,02 mol. NiSO₄ + 12,5 mol. H₂SO₄.
4) 0,2 mol. NiCl₂ + 0,5 mol. Na₂S₂O₃. 5) 0,3 mol. NiCl₂ + 1,0 mol. Na₂S₂O₃. 6) 1,76 mol. NiCl₂.

710	—	0,814	1,81	—	5,67	2,08
690	1,86	0,894	1,61	—	5,43	1,99
670	1,77	0,896	1,40	—	5,32	1,88
650	1,62	0,753	1,25	2,34	4,99	1,72
630	1,14	0,717	0,740	1,67	3,94	1,23
610	0,737	0,755	0,467	1,09	2,26	0,800
590	0,430	0,883	0,299	0,657	1,41	0,468
570	0,240	1,01	0,254	0,405	0,885	0,266
550	0,148	1,15	0,240	0,268	0,659	0,157
530	0,106	1,39	0,232	0,203	0,572	0,107
510	0,0730	1,95	0,319	0,160	0,534	0,0667
490	0,102	2,69	0,577	0,194	0,656	0,0953
470	0,282	3,94	0,867	0,423	1,17	0,292
460	0,425	5,70	1,21	—	—	—
450	0,701	7,95	1,95	1,01	2,06	0,750

Man erhält Allgemein das gleiche Bild in CaCl_2 und MgCl_2 -Lösungen, nur sind die Wirkungen etwas schwächer. So wurden die in der Tabelle 2 unter 5—7 und in der Tabelle 3 unter 1—3 stehenden E-Werte graphisch nicht wiedergegeben. Die in den genannten Salzlösungen beobachteten Minima findet man in der Tabelle 5.

Die in 5 norm. NaCl -, LiCl -, CaCl_2 - und MgCl_2 -Lösungen gemessenen E-Werte zeigen die Versuchsfehler kaum überstei-

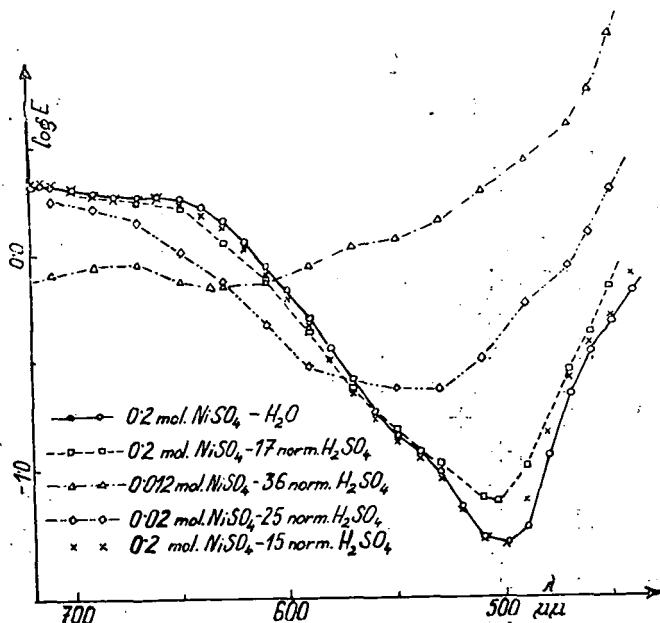


Fig. 2,

gende Abweichungen. Die spezifischen Wirkungen der einzelnen Neutralsalze zeigen sich nur bei grösseren (von 7 norm. angefangen) Salzkonzentrationen. In 10 norm. Lösungen ist die Reihenfolge der Wirkungen $\text{HCl} > \text{LiCl} > \text{CaCl}_2$. Die gleichen Wirkungen wurden bei CoCl_2 beobachtet.⁶

In den Tabelle 3 sind unter 6 und 7 die in 5 und 7,5 mol. H_2SO_4 -Lösungen gemessenen E-Werte zu finden. Wie ersichtlich verschiebt H_2SO_4 das ganze Spektrum etwas nach den lan-

⁶ A. v. Kiss und M. Geszner, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis. 4 (1934) 124.

gen Wellen. In der Tabelle 4 sind unter 1—3 die in 8,5, 12,5 und 18 mol. H_2SO_4 -Lösungen gemessenen E-Werte zu finden. Wegen der schwachen Löslichkeit des NiSO_4 in konzentrierten Schwefelsäure, mussten kleinere als 0,2 mol. Konzentrationen von NiSO_4 genommen werden. Die Fig. 2 enthält die log E-Werte. Wie ersichtlich wird das Spektrum durch konzentrierte H_2SO_4 -Lösungen ganz geändert. Das Rote Gebiet ausgenommen, wo eine Abnahme zu beobachten ist, nimmt die Extinktion überall stark zu. Weiterhin wird das in nahem Ultra-

Tabelle 5.

Salz.	m	$E_{\min.}$
0,2 mol. NiSO_4	500	0,039
0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	499	0,041
0,2 mol. NiCl_2	499	0,041
1,76 mol. NiCl_2	505	0,063
0,2 mol. NiSO_4 + 5,0 mol. H_2SO_4	503	0,045
0,2 mol. NiSO_4 + 7,25 mol. H_2SO_4	505	0,044
0,2 mol. NiSO_4 + 8,5 mol. H_2SO_4	504	0,073
0,02 mol. NiSO_4 + 12,5 mol. H_2SO_4	530	0,732
0,012 mol. NiSO_4 + 18,0 mol. H_2SO_4	633	0,697
0,2 mol. NiCl_2 + 0,5 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	510	0,160
0,2 mol. NiCl_2 + 1,0 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	510	0,534
0,2 mol. NiCl_2 + 5,0 mol. NaCl	507	0,059
0,2 mol. NiCl_2 + 5,0 mol. LiCl	509	0,062
0,2 mol. NiCl_2 + 7,5 mol. LiCl	522	0,087
0,2 mol. NiCl_2 + 10,0 mol. LiCl	544	0,108
0,2 mol. NiCl_2 + 12,5 mol. LiCl	576	0,124
0,2 mol. NiCl_2 + 10,0 mol. HCl	548	0,116
0,2 mol. NiCl_2 + 2,5 mol. CaCl_2	507	0,058
0,2 mol. NiCl_2 + 3,75 mol. CaCl_2	522	0,064
0,2 mol. NiCl_2 + 5,0 mol. CaCl_2	534	0,094
0,2 mol. NiCl_2 + 2,5 mol. MgCl_2	505	0,059
0,2 mol. NiCl_2 + 3,25 mol. MgCl_2	515	0,064
0,2 mol. NiCl_2 + 4,0 mol. MgCl_2	525	0,085
0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 10,0 mol. HNO_3	502	0,049
0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 6,0 mol. NaNO_3	502	0,051
0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 3,25 mol. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	502	0,046
0,2 mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 3,0 mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	503	0,052

violett liegende Maximum⁷ stark nach den langen Wellen verschoben. Die zu verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen gehörigen Absorptionsspektren geben keinen konstantbleibenden Schnittpunkt.

Die Tabelle 4 enthält unter 4 und 5 die in 0,5 und 1,0 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen erhaltenen E-Werte. Die $\log E$ -Werte sind in der Fig. 3. aufgezeichnet. Wie ersichtlich verändert auch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ das Absorptionsspektrum vollkommen. Die Extinktion wird im sichtbaren Gebiete stark erhöht. Wegen der NiS -Bil-

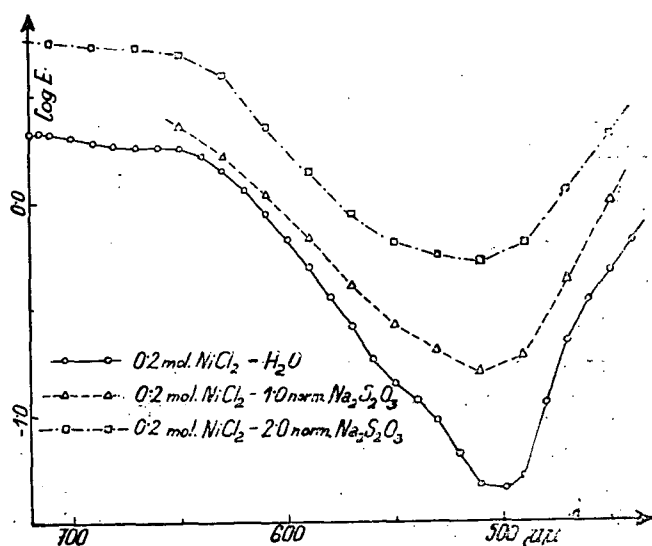


Fig. 3.

dung mussten die Messungen mit frisch bereiteten Lösungen ausgeführt werden. Weiterhin musste die Lösung im Messrohr während der Messungen wiederholt erneuert werden. Doch konnten mit gewisser Vorsicht ganz gute Resultate erhalten werden.

Die Ursachen der Änderungen der Absorptionsspektren.

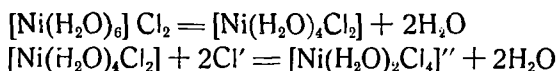
NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und NiSO_4 haben in verdünnten Lösungen das gleiche Absorptionsspektrum, mit zwei nebeneinander liegenden Maxima bei 654 und 714 μ . und mit einem Minimum

⁷ H. Ley, Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 295:

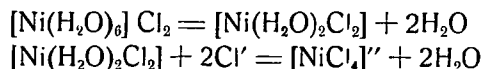
bei 499 m μ . Nach Ley⁸ liegt ein zweites Maximum in langwelligem Ultraviolett in der Umgebung von 390 m μ . Das in Wasser und in verdünnten Salzlösungen beobachtete Absorptionsspektrum wird den $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Ionen zugeschrieben. Die Absorption der Chlorid-, Nitrat- und Sulfationen kann nämlich in den genannten Gebieten vernachlässigt werden. Dabei sollte erwähnt werden, dass für die Farbe der Hydratkomplexe nach den bisherigen Untersuchungen scheinbar die maximale Zahl der koordinativ gebundenen Wassermoleküle entscheidend ist. Weniger Einfluss haben die in ausseren Sphaeren vorhandenen Wassermoleküle.⁹

Die in Nitrat- und Salpetersäurelösungen beobachteten schwachen Aenderungen des Absorptionsspektrums können der Ionendeformation und dem Starkeffekte zugeschrieben werden. Die eventuelle Komplexbildung können nur die in extrem konzentrierten Nitratlösungen ausgeführten Versuche entscheiden.

Die in Chloridlösungen beobachtete starke Aenderung des Absorptionsspektrums sollte der Chlorosalzbildung zugeschrieben werden.



Dabei muss als dahingestellt betrachtet werden, ob die Chlorosalzbildung in zwei Stufen, oder ohne dem Zwischengliede $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ vor sich geht, oder aber bei dieser Zwischenstufe stehen bleibt. Weiterhin, dass mit der Chlorosalzbildung auch die Koordinationszahländerung parallelgeht.



Dies wird nämlich bei den Cobaltosalzen angenommen. Auch das Absorptionsspektrum der einzelnen Chlorokomplexe ist nicht bekannt.

Wird die Farbenänderung dadurch hervorgerufen, dass ein chemisches Gleichgewicht zwischen zwei, verschieden absorbierenden, Chromophoren verschoben wird, so geben die in ver-

⁸ H. Ley, Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 294.

⁹ H. Ley, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927) 378.

schieden zusammengesetzten Lösungen beobachteten Spektren einen konstanten Schnittpunkt, wenn die Spektren der zwei Modifikationen an einer Stelle die gleiche Extinktion haben.¹⁰ Wie früher darauf hingewiesen wurde¹¹ bleibt der Schnittpunkt nur in dem Falle konstant, wenn die zwei Grundspektren durch dem Starkeffekte, bzw. durch die Ionendeformation nicht geändert werden. Wird dies in dem vorliegenden Falle angenommen, so weist das Wandern der Schnittpunkte darauf hin, dass in Chloridlösungen die Chlorosalzbildung mindestens in zwei Stufen vor sich geht.

Die in konzentrierten Schwefelsäurelösungen beobachteten starken Aenderungen des Absorptionsspektrums müssen auch der Komplexbildung und Dehydratation zugeschrieben werden. Diese Vorgänge können mit den bei der Chlorosalzbildung angegebenen Gleichungen beschrieben werden, wenn die Chlorionen paarweise mit Sulfationen ersetzt werden. So ist es überflüssig diese Gleichungen nochmals anzuschreiben.

Da das anhydrische Salz und die Lösung von NiSO_4 in konzentrierter H_2SO_4 die gleiche Farbe haben, kann das in 18 mol. H_2SO_4 -Lösung beobachtete Spektrum dem anhydrischen Salze NiSO_4 zugeschrieben werden. Die Konstitution dieses Salzes muss aber als dahingestellt betrachtet werden. Es kann nämlich als Pseudosalz die Konstitution $[\text{NiSO}_4]$ haben, oder als Sulfatokomplex folgenderweise aufgebaut sein: $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]$, bzw. $\text{H}_2[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]$. Die schwache Löslichkeit von NiSO_4 in konzentrierter Schwefelsäure spricht gegen die Bildung von Sulfatokomplexen. Es ist einstweilen auch unaufgeklärt, dass die Bildung des anhydrischen- oder des sulfato-Salzes in Stufen, oder ohne Zwischenglieder vor sich geht. Die zu verschiedenen konzentrierten Schwefelsäurelösungen gehörigen Spektren haben wieder keinen konstantbeibenden Schnittpunkt. Dieser Umstand gestattet die Annahme von mehr als zwei verschiedenen aufgebauten Chromophoren.

Die in Thiosulfatlösungen beobachtete starke Aenderung

¹⁰ F. Weigert, Ber. 49 (1916) 1496. Optische Methoden der Chemie, Leipzig, 1927, S. 185.

¹¹ A. v. Kiss und M. Geszner, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segetensis. 4 (1934) 124.

des Absorptionsspektrums muss der Komplexbildung zugeschrieben werden. Wenn auch die Konstitution der Thiosulfatkomplexe betreffend keine experimentellen Daten vorliegen, kann man annehmen, dass diese die Zusammensetzung: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{S}_2\text{O}_3]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{S}_2\text{O}_3]$ und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]''$ bzw. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]'$ haben werden. Die Ähnlichkeit der in Schwefelsäure und in Thiosulfatlösungen beobachteten Spektren ist nicht zu verkennen. Dies ist wohl zu erwarten, wenn die absorbierenden Chromophore Sulfato-, bzw. Thiosulfatkomplexe sind.

Proportional mit irgendeiner Potenzen der Chlor-, bzw. Sulfationenkonzentration ändern sich die Extinktionskoeffizienten weder in Chlorid noch in Sulfatlösungen. Die Ursache davon ist, dass mehrere Komplexe an gleicher Stelle des Spektrums absorbieren. So hat auch diese Methode die Aufklärung der Konstitution der Chromophore nicht weitergebracht. Dazu müssen auch andere, als optische Methoden herangezogen werden. In dieser Richtungen sind Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

Es werden die mol. Extinktionskoeffizienten von NiCl_2 , NiSO_4 und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in verschiedenen konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze, weiterhin in HCl , HNO_3 und H_2SO_4 in dem sichtbaren Gebiete des Spektrums gemessen.

Die in Nitratlösungen beobachteten schwachen Änderungen des Absorptionsspektrums können dem Starkeffekte und der Ionendeformation zugeschrieben werden.

Die in konzentrierten Chlorid-, Sulfat und Thiosulfatlösungen beobachteten starken Änderungen können der Komplexbildung und der Dehydratation zugeschrieben werden. Die Konstitution der betreffenden Chromophore müssen aber als dahingestellt betrachtet werden.

Es wird gezeigt, dass zwischen den Extinktionskoeffizienten und verschiedenen Potenzen der Salzkonzentration kein linearer Zusammenhang besteht. So kann derweise die Konstitution der Chromophore nicht aufgeklärt werden.

Die durch die Ionendeformation, durch den Starkeffekt, weiterhin durch die Komplexbildungen und Dehydratation verursachten und eventuell gleichzeitig vorkommenden Änderungen des Absorptionsspektrums können einstweilen nicht auseinandergeholt werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Februar 1935.
